

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-541632

(P2002-541632A)

(43)公表日 平成14年12月3日 (2002.12.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク <sup>*</sup> (参考)
H 01 M	4/62	H 01 M	Z 5 H 0 2 1
2/16		2/16	M 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 14 頁)

(21)出願番号	特願2000-610078(P2000-610078)
(86) (22)出願日	平成12年3月9日 (2000.3.9)
(85)翻訳文提出日	平成12年11月29日 (2000.11.29)
(86)国際出願番号	P C T / E P 0 0 / 0 2 0 8 8
(87)国際公開番号	W O 0 0 / 6 0 6 8 3
(87)国際公開日	平成12年10月12日 (2000.10.12)
(31)優先権主張番号	9 9 2 0 1 0 2 3. 1
(32)優先日	平成11年3月31日 (1999.3.31)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)
(81)指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP

(71)出願人	コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ Koninklijke Philips Electronics N. V.
	オランダ国 5621 ペーーー アンドー フェン フルーネヴァウツウェッハ 1
	G roenewoudseweg 1, 5621 BA Eindhoven, The Netherlands
(72)発明者	ハイクメット ライファット エー エム オランダ国 5656 アーーー アンドー フェン プロフ ホルストラーン 6
(74)代理人	弁理士 津軽 進 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水性電池用微細孔電極又はセバレータ及びその製造方法

(57)【要約】

本発明は、非水性電池用部材、例えば電極に関する。このような部材は、任意に電気伝導性を具える無機粒子と、高分子量のポリマーと、炭化水素を含む化合物とかなる微細孔シートを少なくとも有する。係る部材は、集電体、アノード、セバレータ、カソード、集電体からなる1つ又は複数の層と、電解質とを含む電池内でカソード、アノード及びセバレータとして使用することができる。このような電池は例えば再充電可能リチウムイオン電池である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気伝導性を任意に具える無機粒子と、高分子量をもつポリマーと、炭化水素を含む化合物と、からなる微細孔シートを少なくとも有する非水性電池用部材であって、

前記微細孔シートが、アノードとセパレータとについて使用される場合、前記微細孔シートは、電気伝導性を具えうる無機粒子80-99.9重量%と、高分子量をもつポリオレフィン化合物0.1-20.0重量%と、電解質に接触すると膨張するポリマー0-20.0重量%とを含み、

前記微細孔シートが、高分子量をもつポリオレフィン化合物0.1-1.9重量%を含むカソードについて使用される場合、前記微細孔シートは、任意に電気伝導性を具える無機粒子80-99.9重量%と、電解質に接触すると膨張するポリマー0-20重量%とを含み、

前記微細孔シートが、高分子量をもつポリオレフィン化合物1.9-20重量%を含むカソードについて使用される場合、前記微細孔シートは、任意に電気伝導性を具える無機粒子80-98重量%と、電解質に接触すると膨張するポリマー0.1-20重量%とを含むことを特徴とする部材。

【請求項2】 高分子量をもつ前記ポリオレフィン化合物について、100万ないし1000万の重量平均分子量をもつ超高分子量ポリエチレンが使用されることを特徴とする、請求項1に記載の部材。

【請求項3】 高分子量をもつ前記ポリオレフィン化合物について、100万ないし1000万の重量平均分子量をもつ超高分子量ポリプロピレンが使用されることを特徴とする、請求項1に記載の部材。

【請求項4】 高分子量をもつ前記ポリオレフィン化合物が結合されていることを特徴とする、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の部材。

【請求項5】 前記ポリマーの量が0.1ないし5重量%であることを特徴とする、請求項1ないし請求項3に記載の部材。

【請求項6】 電解質に接触すると膨張する前記ポリマーが、ポリスチレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリレート、ポリカーボネート、及びこれらのコポリマーにより形成されるグループから選択される

ことを特徴とする、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の部材。

【請求項7】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の部材をカソードとして利用する方法。

【請求項8】 電気伝導性を具える前記無機粒子が、炭素及び／又は金属のような電気伝導性を具える粒子が任意に追加される $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ により形成されるグループから選択されることを特徴とする、請求項7に記載の方法により得られるカソード。

【請求項9】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の部材をアノードとして利用する方法。

【請求項10】 前記無機粒子が、炭素及び／又はグラファイトから選択されることを特徴とする、請求項9に記載の方法により得られるアノード。

【請求項11】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の部材をセパレータとして利用する方法。

【請求項12】 前記無機粒子が、セラミック材料及び／又は酸化物から選択されることを特徴とする、請求項11に記載の方法により得られるセパレータ。

【請求項13】 前記セラミック材料として $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ 及び／又は $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ が使用されることを特徴とする、請求項12に記載のセパレータ。

【請求項14】 前記酸化物について $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び／又は $\text{SiO}_2$ が使用されることを特徴とする、請求項12に記載のセパレータ。

【請求項15】 集電体、アノード、セパレータ、カソード及び集電体の1つ又は複数の層と、電解質とからなる電池であって、

前記カソード、前記アノード及び前記セパレータのうちの少なくとも1つが、請求項8に記載のカソードであり、請求項10に記載のアノードであり、請求項12に記載のセパレータであることを特徴とする電池。

【請求項16】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の部材を製造する方法であって、

開始材料が、任意に電気伝導性を具える無機粒子と、ポリオレフィン化合物と

、ポリマーとであり、これらの材料が溶媒と混合され、次いで、得られた混合物が押出成形機に供給されて箔が形成され、そののち、当該箔から前記溶媒が除去されて微細孔シートが得られることを特徴とする方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、非水性電池に用いられる部材、例えば電極に関する。このような部材は、任意に電気伝導性を具える無機粒子と、高分子量をもつポリマーと、炭化水素を含む化合物とからなる微細孔シートを少なくとも有する。本発明は更に、このような部材の製造方法、及びこのような部材をカソード、アノード及びセパレータとして利用する方法に関する。本発明は更に、集電体、アノード、セパレータ、カソード及び集電体の1つ又は複数の層を連続して具備する電池に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

冒頭に記述した部材自体は、米国特許第5,143,805号明細書から既に知られている。ここで開示する例えばカソード電極のような部材は、電気化学的に活性であるとともに電気伝導性を具える粒状材料を約70-98wt.%、約1.5万ないし500万の重量平均分子量をもつポリエチレンを約2-30wt.%、ポリエチレン用有機軟化剤を約0ないし5wt.%含む本質的に均一な組成物からなる自己支持(self-supporting)箔である微細孔シートと、導電材料からなる集電体とを有する。集電体は、微細孔シートの少なくとも片側と密接している。

**【0003】****【発明が解決しようとする課題】**

このような電極の欠点は、ポリマー内の微量の無機粒子である。この微量の無機粒子は、最終的に得られる電極の活性を低減させる。しかしながら、実際上、無機粒子の量を増やすと微細孔シートの完全性を低下させてしまい、微細孔シートに亀裂の形成や粉碎を生じやすくする。

**【0004】**

この理由のため、本発明の目的は、多量の無機粒子に対処しうる部材、例えば電極を提供することである。

## 【0005】

本発明の別の目的は、無機粒子の高含有量にもかかわらず亀裂形成や粉碎を生じにくい部材、例えば電極を提供することである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

冒頭の段落で記述した部材は、本発明に従って、微細孔シートがアノード及びセパレータについて使用される場合、この微細孔シートが、任意に電気伝導性を具える無機粒子80-99.9wt.%と、高分子量をもつポリオレフィン化合物(*polyolefin compound*)0.1-20.0wt.%と、電解質に接触すると膨張するポリマー0-20.0wt.%とを含み、前記微細孔シートが、高分子量をもつポリオレフィン化合物0.1-1.9wt.%を含むカソードについて使用される場合、この微細孔シートは、任意に電気伝導性を具える無機粒子80-99.9wt.%と、電解質に接触すると膨張するポリマー0-20wt.%とを含み、微細孔シートが、高分子量をもつポリオレフィン化合物1.9-20wt.%を含むカソードについて使用される場合、この微細孔シートは、任意に電気伝導性を具える無機粒子80-98wt.%と、電解質に接触すると膨張するポリマー0.1-20wt.%を含むことを特徴とする。

## 【0007】

ここで用いられるカソードという用語は正電極をいい、アノードという用語は陰極をいうことは明らかであろう。

## 【0008】

高分子量をもつポリオレフィン化合物については、重量平均分子量100万ないし1000万の超高分子量ポリエチレン(UHMWP)又は超高分子量ポリプロピレン(UHMWPP)を利用するが好ましい。

## 【0009】

更に、本発明において使用されるこのポリオレフィン化合物は、高分子量のポリエチレンと、低分子量のポリエチレンとの混合物からなるようにしてもよい。しかしながら、代替として、高分子量のポリエチレンと、高分子量のポリプロピレンとの混合物を使用することもできる。このような混合物は、高温に対する高

耐性及び低収縮性をもつ。

【0010】

可携性及び電気伝導性を具えるとともに高温安定性を有する電極を得るために、ポリオレフィン化合物が結合されていることが望ましい。結合は、電離放射、電子放射又はK-放射を利用することにより達成することができる。電解質と接触したのち膨張するポリマーの量は、好ましくは0.1ないし5wt.%であり、ポリスチレン (polystyrene)、ポリエチレンオキシド (polyethylene oxide)、ポリプロピレンオキシド (polypropene oxide)、ポリアクリレート (polyacrylate)、ポリカーボネート (polycarbonate)、及びこれらのコポリマー（共重合体）により形成されるグループから選択することが好ましい。

【0011】

本発明による部材は、カソードとして使用するのに適している。係る部材がカソードとして使用される場合、例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  のような3d-遷移金属酸化物からなるグループから選択される粒子である無機粒子を使用することが好ましい。このような材料には例えば炭素及び／又は金属のような電気伝導性を具える粒子を任意に追加することができる。

【0012】

係る部材は、アノードとして使用するにも適している。係る部材がアノードとして使用される場合、電気伝導性を具える無機粒子については炭素及び／又はグラファイトが使用される。

【0013】

係る部材は、セパレータとして使用するにも適している。係る部材が、セパレータとして使用される場合、非電気的な無機粒子を利用することが好ましい。このような粒子は、好ましくはセラミック材料及び／又は酸化物から選択される。セラミック材料については  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$  及び／又は  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$  を使用することが好ましい。酸化物については  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び／又は  $\text{SiO}_2$  を使用するのが適当である。

【0014】

本発明は更に、集電体、アノード、セパレータ、カソード及び集電体の1つ又

は複数の層からなる電池に関する。本発明による電池は、カソード、アノード及びセパレータのうち少なくとも1つが、上述したカソード、アノード及びセパレータであることを特徴とする。

#### 【0015】

本発明は更に、上述した部材の製造方法に関する。この方法は、開始材料、すなわち任意に電気伝導性を具える無機粒子と、ポリオレフィン化合物と、ポリマーとが溶媒と混合され、次いで、生成された混合物が押出成形機に供給されて箔が形成され、その後、溶媒が箔から除去されて微細孔シートが得られることを特徴とする。

#### 【0016】

本発明の方法によれば、アノード、カソード及びセパレータを上述したように製造することが可能である。セパレータが製造される場合には、上述したセラミック粒子が使用される。

#### 【0017】

次いで、上記のようにした得られた部材を使用してリチウムイオン電池を製造することができる。製造工程はさまざまな方法で実施することができる。アノード及びカソードは、加圧しながら加熱することにより集電体と積層することができる。これは乾燥した状態、又は溶媒が存在する状態で実施することができる。溶媒はのちにシステムから除去される。このようにして、集電体／アノード／セパレータ／カソード／集電体を連続して有する複合シートが製造される。

#### 【0018】

代替として、アノード、カソード及びセパレータに同時押出成形処理を施すことができる。次いで、得られた複合部材に集電体が配され、電池を製造するための処理が施される。

#### 【0019】

アノード又はカソードのいずれかとセパレータとに同時押出成形処理を施すようにしてよい。次いで、得られた複合シート材料に集電体が配され、電池を製造するための処理が施される。

#### 【0020】

更に別の方針によれば、製造中、アノード及びカソードの両方に集電体が配される。次いで、これらの自己支持シート材料を従来のセパレータと組み合わせて電池を製造するようにしてもよい。

#### 【0021】

最終的な電池を得るために、上述したシステムに最後に有機イオン導電液が与えられる。本発明は多くの例示によって記述されているが、それらの例示は、本発明の範囲を制限するように解釈されなければならない。

#### 【0022】

##### 【発明の実施の形態】

###### アノードの製造

メソカーボン微粒子5.3 gと、デカリン5 gと、分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 0.05 gとの混合物が調製された。この混合物は不活性溶媒に溶解され、フィルムが調製された。過剰な溶媒を除去したのち、微細孔シートを得るためにフィルムにローリング処理が施された。

#### 【0023】

###### カソードの製造

カソードは、Li<sub>0.55</sub>La<sub>0.35</sub>TiO<sub>3</sub>粒子9 gと、デカリン5 gと、分子量が100万以上のUHMWPE 0.05 gと、煤(soot) 0.3 gとの混合物がまず調製されたことを除いてアノードと同様の方法で製造された。次いで、上記の混合物は、不活性溶媒に溶解されアノードと同様の方法で処理された。溶媒を除去したのち乾燥した微細孔シートが得られた。実験により、ポリマー含有量が増加するとともにシートのモジュラス(modulus)が増加することが示された。

#### 【0024】

###### セパレータの製造

セパレータは、分子量が100万以上のUHMWPE 1 gと、約1Tmの粒径をもつLi<sub>0.55</sub>La<sub>0.35</sub>TiO<sub>3</sub>粒子9 gとを使用して製造された。開始材料が共にデカリンに溶解されたのち、多孔質ポリマーフィルムが形成された。プロピレンカーボネート(propene carbonate)溶液に含まれる1mol%のLiPF<sub>6</sub>を含浸した場合の上記フィルムの室温における導電率は1.2 mS/c

mであった。

### 【0025】

#### 電池の製造

アノードについては銅の集電体を使用し、カソードについてはアルミニウムの集電体を使用して、アノード層、カソード層及びセパレータ層からなる電池が製造された。電池は、LiPF<sub>6</sub>を1molを含むとともにエチルカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とが1:1で混合された溶液に浸漬された。次いで、電池は、アルミニウム積層された合成樹脂ホルダ内に配された。電池は、いかなる外圧も必要とせずに充電することができる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.  
PCT/EP 00/02088

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01M4/62 H01M4/58 H01M10/40 H01M2/16 H01M4/52																
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M																
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)																
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">           WO 94 20995 A (GRACE W R &amp; CO)            15 September 1994 (1994-09-15)              page 8, line 1-18            page 17, line 10-13            page 19, line 18-26            page 20, line 21-31            examples         </td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3, 5, 11, 12, 14-16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">           EP 0 243 653 A (GRACE W R &amp; CO)            4 November 1987 (1987-11-04)              page 12, line 23 -page 14, line 13            page 16, line 7-13            page 19, line 32 -page 20, line 2            examples 8, 20, 21         </td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3, 5, 7, 15, 16 4, 8-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">—</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">—/—</td> </tr> </tbody> </table>					Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 94 20995 A (GRACE W R & CO) 15 September 1994 (1994-09-15)  page 8, line 1-18 page 17, line 10-13 page 19, line 18-26 page 20, line 21-31 examples	1-3, 5, 11, 12, 14-16	X	EP 0 243 653 A (GRACE W R & CO) 4 November 1987 (1987-11-04)  page 12, line 23 -page 14, line 13 page 16, line 7-13 page 19, line 32 -page 20, line 2 examples 8, 20, 21	1-3, 5, 7, 15, 16 4, 8-14	Y	—	—/—
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.														
X	WO 94 20995 A (GRACE W R & CO) 15 September 1994 (1994-09-15)  page 8, line 1-18 page 17, line 10-13 page 19, line 18-26 page 20, line 21-31 examples	1-3, 5, 11, 12, 14-16														
X	EP 0 243 653 A (GRACE W R & CO) 4 November 1987 (1987-11-04)  page 12, line 23 -page 14, line 13 page 16, line 7-13 page 19, line 32 -page 20, line 2 examples 8, 20, 21	1-3, 5, 7, 15, 16 4, 8-14														
Y	—	—/—														
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed  "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family																
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report														
29 May 2000		06/06/2000														
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer														
European Patent Office, P.O. 5016 Potsdamerstr. NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 800 RT, Fax. (+31-70) 340-3016		Eng1, H														

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Item Application No.  
PCT/EP 00/02088

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
Y	<p>MOHAMMADI T ET AL: "Use of polyelectrolyte for incorporation of ion-exchange groups in composite membranes for vanadium redox flow battery applications". JOURNAL OF POWER SOURCES, CH, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 56, no. 1, 1 July 1995 (1995-07-01), pages 91-96, XP004044372 ISSN: 0378-7753 the whole document</p> <p>US 3 351 495 A (W.R.GRACE &amp; CO) 7 November 1967 (1967-11-07) column 2, line 9-36</p>	4,8-16
Y		11,12, 15,16

Form PCT/GB/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Index and Application No  
PCT/EP 00/02088

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9420995 A	15-09-1994	ZA	9401428 A	30-03-1995
EP 0243653 A	04-11-1987	US	4554281 A	31-03-1987
		US	4735875 A	05-04-1988
		US	4731310 A	15-03-1988
		AT	99836 T	15-01-1994
		AU	605140 B	10-01-1991
		AU	7057087 A	01-10-1987
		BR	8701306 A	29-12-1987
		CA	1278035 A	18-12-1990
		DE	3788571 D	17-02-1994
		DE	3788571 T	28-04-1994
		ES	2048727 T	01-04-1994
		HK	1008121 A	30-04-1999
		IL	81959 A	10-06-1990
		JP	2750350 B	13-05-1998
		JP	63250055 A	17-10-1988
		JP	2986431 B	06-12-1999
		JP	10083839 A	31-03-1998
		KR	9601145 B	19-01-1996
		CA	1278033 A	18-12-1990
		US	4853305 A	01-08-1989
		US	5143805 A	01-09-1992
		CA	1278032 A	18-12-1990
		CA	1278034 A	18-12-1990
US 3351495 A	07-11-1967	NONE		

---

フロントページの続き

F ターム(参考) SH021 BB02 BB04 BB13 CC00 CC03  
EE02 EE03 EE04 EE06 EE08  
EE15 EE22 EE23 HH01 HH07  
SH029 AJ00 AK03 AL06 AL07 AM03  
AM05 AM07 CJ06 CJ08 CJ12  
DJ04 DJ13 DJ16 EJ05 EJ12  
EJ14 HJ01 HJ02 HJ11  
SH050 AA00 BA17 CA08 CA09 CB07  
CB08 DA02 DA03 DA11 DA19  
EA23 EA28 FA13 FA17 GA08  
GA10 GA12 HA00 HA01 HA02